

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-162365

(43)Date of publication of application : 05.06.1992

(51)Int.CI. H01M 8/02  
H01M 4/88  
H01M 8/10

(21)Application number : 02-287824 (71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
WATANABE MASAHIRO

(22)Date of filing : 25.10.1990 (72)Inventor : WATANABE MASAHIRO

## (54) METHOD FOR PREPARING ELECTRODE OF FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an electrode of high performance at a low cost with a small amount of catalyst by coating catalytic and non-catalytic fine grains respectively with ion exchange resin, forming a sheet-shaped catalytic layer after mixing with a water repellent binder and attaching this sheet-shaped catalytic layer under thermocompression to an ion exchange film.

**CONSTITUTION:** A catalytic fine grain is immersed in an ion exchange resin solution and dried to form an ion exchange resin thin film in a surface of the grain, and next a separately prepared no-catalyst fine grain is immersed in the ion exchange resin solution and dried to form an ion exchange resin thick film in a surface of the no-catalyst fine grain. These fine grains of two kinds, coated with ion exchange resin, are mixed with a water repellent binder, thereafter to form a sheet-shaped catalytic layer by a cold or hot press, further to thermocompress the sheet-shaped catalytic layer to the ion exchange resin simultaneously with the press forming or in the following process. In this way, an electrode of high performance at a low cost can be obtained by a small amount of catalyst.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-162365

⑩ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 8/02  
4/88  
8/10

識別記号

E 9062-4K  
K 9062-4K  
9062-4K

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 燃料電池用電極の作製法

⑭ 特 願 平2-287824

⑮ 出 願 平2(1990)10月25日

⑯ 発明者 渡辺 政廣 山梨県甲府市北新1-2-10

⑰ 出願人 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

⑲ 出願人 渡辺 政廣 山梨県甲府市北新1-2-10

## 明細書

## 1. 発明の名称

燃料電池用電極の作製法

## 2. 特許請求の範囲

1) 触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成し、次に別途用意した無触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成し、次いで前記のイオン交換樹脂を被覆した2種類の微粒子を撥水性バインダーと混合した後冷間プレスまたはホットプレスによりシート状触媒層を形成すると同時にまたはそれに続く工程でこのシート状触媒層とイオン交換膜とを熱圧着することを特徴とする燃料電池用電極の作製法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 6. 産業上の利用分野)

本発明は、固体高分子電解質型 PEM (Proton Exchange Membrane) 燃料電池や直接型メタノール燃料電池に使用する電極に関するものである。

## (従来の技術)

PEM燃料電池は、小型高出力密度燃料電池として期待されている。このPEM燃料電池の電極の作製法としては、次の方法がある。

(1) 予め調整した電極触媒粒子とポリ四フッ化エチレンとを混合して電極シートを成形し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法。(公知文献として、米国特許第3134697号、第3297484号、第3432355号の各明細書がある。)

(2) イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法。(公知文献として、特公昭56-38973号公報、特公昭58-47471号公報がある。)

## (発明が解決しようとする課題)

ところで、上記の方法は、いずれも触媒利用率が低く、高特性を得るためにには20mg/cm<sup>2</sup>程度の白金触媒量を必要とし、安価な燃料電池用電極を実現できない。

触媒が有効に働くためには、

(イ) 触媒が十分に膜と電気的接触を有すること。

(ロ) 触媒がイオン交換樹脂膜中にできるだけ微粒子として存在し、換算すれば高分散して存在し且つ微粒子同志が電気的接触を保つこと。

(ハ) 触媒表面を被覆する膜厚は、イオン伝導性を十分有しながら、しかし厚過ぎて反応ガスの触媒への拡散を妨げることのないように、必要最小限の厚さを有すること。

が必須条件である。

しかしながら、前述の従来の(1)の方法では(イ)が、また(2)の方法では(ロ)が満足されない。

最近、(1)の方法の改良として、成形された電極シートの表面に触媒をスパッター法で二次的に付与し、ある程度の触媒利用率の向上が図られている。(公知文献として、E.A.Ticianelle et al., J.Electrochem.Soc., 135(1988)2209がある。)

しかし、この方法では、ごく薄い層で触媒が存在するため、イオン交換樹脂膜との熱圧着条件の僅かな変化で触媒がイオン交換樹脂膜に奥深く入り込み、反応ガス供給不足を来たし、特性が著し

く低下する。また、スパッター工程が入り、作製能率が低下し、量産性に欠ける。

前述の(ハ)の要件における要求事項は、互いに相反する事柄で、条件の最適化による性能改善には限界がある。

そこで本発明は、従来の電極の作製法の全ての欠点を解決し、イオン交換樹脂膜中に高分散させた触媒を有效地に利用できるように触媒とイオン交換樹脂膜との完全接觸及び触媒粒子同志の完全接觸を図り、且つ容易に作製できるようにし、その上一層の特性の向上を図った燃料電池用電極の作製法を提供しようとするものである。

#### (課題を解決するための手段)

上記課題を解決するための本発明の燃料電池用電極の作製法は、触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成し、次に別途用意した無触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させてその表面にイオン交換樹脂薄膜を形成し、次いで前記のイオン交換樹脂を被覆した2種類の微粒

子を撥水性バインダーと混合した後冷間プレスまたはホットプレスによりシート状触媒層を形成すると同時にまたはそれに続く工程でこのシート状触媒層とイオン交換膜とを熱圧着することを特徴とするものである。

#### (作用)

上記のように本発明の燃料電池用電極の作製法では、触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成するので、触媒とイオン交換樹脂膜とが完全に接觸する。また別途用意した無触媒微粒子をイオン交換樹脂溶解液に浸漬し、乾燥させて、その表面にイオン交換樹脂薄膜を形成するので、無触媒微粒子表面はイオン伝導を十分に確保できる。さらに前記のイオン交換樹脂を被覆した2種類の微粒子を撥水性バインダーと混合した後冷間プレスまたはホットプレスによりシート状触媒層を形成するので、触媒微粒子同志が完全に接觸する。そしてさらに前記プレスと同時にまたはそれに続く工程でシート状触媒層とイオン交換樹脂膜とを

熱圧着するので、触媒微粒子の表面にあったイオン交換樹脂薄膜はイオン交換樹脂膜と容易に電気的接觸が確保される。

かくして、スパッター法の採用やスパッター法を有効に生かすための微妙な工程を用いずとも少量の触媒で高性能の電極、低成本の電極の実現が可能となる。

#### (実施例)

本発明の燃料電池用電極の作製法の一実施例を説明する。30重量%の単味白金を担持したカーボンブラック0.5gを、ナフィオンの0.1重量%ブタノール溶液に浸漬した後、50°Cで真空乾燥し、表面にナフィオンを約4重量%付与した触媒微粒子を作成した。次に別途用意した無触媒カーボンブラック0.5gを、ナフィオンの0.1重量%ブタノール溶液に浸漬した後、50°Cで真空乾燥し、表面にナフィオンを約10重量%付与した無触媒微粒子を作成した。次いでこの2種類の微粒子の混合物(1:1)をポリテトラフロロエチレン(PTFE)ディスパージョンと混合した後、濾過乾燥

した。こうして得た混合物微粉体を、燃料電池電極基材として通常用いられているカーボンペーパー（20重量% PTFEで撥水化処理済）上に、白金重量が  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  となるように散布後、 $130^\circ\text{C}$  で  $40\text{kg}/\text{cm}^2$  の加圧下で 5 秒間プレスして電極に成形した。そしてこの電極 2 枚の間に、市販のイオン交換樹脂膜ナフィオン 117 をはさみ、 $160^\circ\text{C}$ 、 $40\text{kg}/\text{cm}^2$  の加圧下で 5 秒間プレスして一体化し、燃料電池用電極を作成した。

これを図示せぬ電池ホルダーに組み込み、水素-酸素燃料電池の特性試験を行った。その性能を下記の表-1 に示す。

表-1 電池性能 ( $60^\circ\text{C}$  IRフリー性能)

電圧 (mV)	850	800	700	600
電流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	17	52	320	600

触媒量：アノード、カソード共に  $0.5\text{mg}$  白金/ $\text{cm}^2$

水素ガス加湿温度： $90^\circ\text{C}$

反応ガス： $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1/1$  (1 atm)

上記で判るように両電極合わせても白金触媒量は、リン酸型燃料電池で受け入れられている僅か  $1\text{mg}/\text{cm}^2$  の触媒量で  $0.6\text{V}$ において  $600\text{mA}/\text{cm}^2$  と大きな電流密度が得られた。この性能はスパッタ法など複雑な処理を施した電極を用いた燃料電池の性能に匹敵する。

#### (発明の効果)

以上の通り本発明の燃料電池用電極の作製法によれば、触媒とイオン交換樹脂膜とを完全接触でき、また無触媒微粒子表面におけるイオン伝導を十分に確保でき、さらに触媒微粒子同志を完全に接触でき、その上触媒微粒子表面のイオン交換樹脂薄膜とイオン交換樹脂膜との電気的接触を容易に確保できるので、少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得られ、小型高出力密度の燃料電池の作成の実現に寄与するところ大なるものがある。

出願人 田中貴金属工業株式会社

同 渡辺政廣